Ueber die Abkömmlinge

der

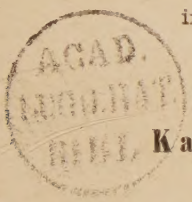
Ricinusölsäure.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

in Göttingen



von

Karl Ulrich

aus Berlin.

Göttingen,

Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1867.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0100

Ueber die Abkömmlinge der Ricinusölsäure.

Durch die Untersuchungen welche von den Hrn. Overbeck über Oelsäure, Schröder über Hypogäasäure und Haussknecht über Erukasäure im Laboratorium des Hrn. Professor Baeyer gemacht wurden, ist festgestellt, dass diese drei Körper wirklich derselben homologen Reihe, nämlich der Oelsäurereihe angehören.

Von der Oelsäure unterscheidet sich in der Zusammensetzung um den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff die Ricinusölsäure, sie ist deshalb isomer mit der Oxyölsäure.

Die Oelsäure und Ricinölsäure standen sich bisher gegenüber besonders durch das verschiedene Verhalten, welches sie beim Erhitzen mit Kalihydrat zeigten und womit die erstere Palmitinsäure und Essigsäure, die Ricinölsäure aber Sebacinsäure und Caprylalkohol liefert.

Der Wunsch, zwischen beiden Säuren Beziehungen festzustellen, durch welche möglicherweise jene Verschiedenheit erklärt werden könnte, bewog mich, die Ricinölsäure denselben Versuchen zu unterwerfen, wie sie mit der Oelsäure und den genannten beiden Homologen derselben angestellt worden sind. Hierbei zeigte sich indess das Verhalten der Ricinölsäure und der Derivate, zu denen ich gelangte, zum grössten Theil übereinstimmend mit dem der Oelsäure und ihrer entsprechenden Abkömmlinge, und nur bei einzelnen traten wesentliche Abweichungen ein.

Für das Auffinden solcher Beziehungen liefert zunächst die theoretische Betrachtung einige Anhaltspunkte.

Als vollkommen gesättigte sehr beständige Verbindungen zeigen sich die Säuren von der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n}O_2$, die fetten Säuren. Diese Eigenschaft derselben lässt sich klar durch eine Formel ausdrücken, in welcher eine, ausser in ei-

ner Verwandtschaftseinheit vollständig gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe in der freien Affinität mit der Carboxylgruppe CO . OH verbunden ist. Diese allgemeine Formel ist:

$CH_3 — CH_2 — CH_2 \ldots\ldots CH_2 — CH_2 — CO . OH.$

Werden hieraus an einer Stelle der Kohlenwasserstoffgruppe die zwei Atome Wasserstoff oder auch von zwei Atomen Kohlenstoff je ein Atom Wasserstoff fortgenommen, so gelangt man zu der Reihe der um 2H ärmeren Säuren, zur Oelsäurereihe. Die allgemeine Formel derselben liesse sich hiernach in zweierlei Weise darstellen, nämlich durch:

1) $CH_3 — CH_2 — CH_2 \ldots\ldots C \ldots\ldots CH_2 — CH_2 — CO . OH$

und

2) $CH_3 — CH_2 — CH_2 \ldots\ldots CH — CH \ldots\ldots CH_2 — CH_2 — CH_2 — CO.OH.$

und charakterisirt sich also dadurch, dass ausserhalb der Carboxylgruppe entweder an einem Kohlenwasserstoffatom zwei oder an zwei benachbarten Kohlenwasserstoffatomen je eine Verwandtschaftseinheit im ungebundenen Zustande sich befinden.

In der ersten Formel kann die innerhalb der Kohlenwasserstoffgruppe durch das Fehlen der 2H gleichsam entstandene Lücke bei einen beliebigen Kohlenstoffatome derselben stattfinden und hierdurch ist die Möglichkeit für ebensoviel Isomerieen gegeben, als ausserhalb der Carboxylgruppe Kohlenstoffatome vorhanden sind. Bei einem Gliede der Oelsäurereihe von n Kohlenstoffatomen könnten nach der Formel 1) also n—1 Isomerieen stattfinden.

Lässt man aber die zweite Formel gelten, so ist die Zahl der möglichen Isomerieen nur eine geringere; sie kann soviel betragen, als die mit zwei Lücken versehene Gruppe CH—CH verschiedene Stellen ausserhalb der Carboxylgruppe einzunehmen im Stande ist, also n—3.

Höchst charakteristisch für die höhern Glieder der Oelsäurereihe ist die Reihe der aus ihnen durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellten isomeren Verbindungen, als deren Hauptrepräsentant die mit der Oelsäure isomere Elaïdinsäure gelten kann, und die sich davon wesentlich durch höhern Schmelzpunkt und grössere Beständigkeit unterscheiden. Auch in ihnen sind aber 2 Verwandtschaftseinheiten ungesät-

tigt und es lässt sich daher nach den oben gemachten Erörterungen annehmen, dass diese Verschiedenheit von den Hauptkörpern in der veränderten Stellung des einen resp. der zwei ungesättigten Kohlenstoffatome gegen die Carboxylgruppe ihren Grund hat.

Bei den oben erwähnten drei Gliedern der Oelsäurereihe ist man ferner im Stande gewesen, aus der Kohlenwasserstoffgruppe weitere zwei Atome Wasserstoff herauszunehmen und dadurch zu einer neuen, noch wasserstoffärmeren Reihe zu gelangen, die gleichsam ihren Hauptrepräsentanten in der aus Oelsäure dargestellten Stearolsäure besitzt und daher allgemein als Stearolsäurereihe bezeichnet werden kann.

Die Zusammensetzung der Stearolsäurereihe charakterisirt sich, wie die direkte Addition von 4 Atomen Brom beweist, allgemein dadurch, dass in ihren Gliedern 4 Verwandtschaftseinheiten nicht gebunden sind. Dies lässt sich auf verschiedene Weise in folgenden Formeln darstellen:

1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 \ldots\ldots C \ldots\ldots C \ldots\ldots CH_2 - CO.OH.$

2) $CH_3 - CH_2 \ldots\ldots CH - CH - CH - CH \ldots\ldots CH_2 - CO.OH.$

3) $CH_3 - CH_2 \ldots CH - CH - C \ldots\ldots CH_2 - CO.OH.$

Die durch die verschiedene Stellung der beiden Lücken innerhalb der Kohlenwasserstoffgruppe bedingte Anzahl von Isomerieen, welche bei Annahme der ersten Formel für die Glieder der Stearolsäure möglich wäre, ist eine grosse. Bezeichnet n die Anzahl der Kohlenstoffatome, so lässt sich die Menge dieser möglichen Isomerieen durch $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ ausdrücken. Die zweite Formel dagegen lässt beim Vorhandensein von n Kohlenstoffatomen nur n—4, die dritte n—3 Isomerieen zu.

Als Derivat der Oelsäure ist eine Oxyverbindung, die Oxyölsäure bekannt, welche ein Atom Sauerstoff mehr enthält als erstere, also wie bereits erwähnt, der Ricinölsäure isomer ist. Die Oxyölsäure ist, wie Overbeck nachwies, gleich der Oelsäure selbst, eine ungesättigte Verbindung, also nicht durch Ausfüllung der in der Oelsäure über dem einen Atom Kohlenstoff vorhandenen Lücke durch das zweiatomige O, sondern durch Vertretung eines Wasserstoffatoms innerhalb der Kohlenwasserstoff-

gruppe vermittelst des einwerthigen OH entstanden zu denken.

Man hätte die Zusammensetzung der Oxyölsäure demgemäss durch das Schema:

$CH_3 — CH_2 \ldots\ldots CH.OH \ldots\ldots C \ldots\ldots CH_2 — CH_2 — CO.OH$

auszudrücken.

Untersucht man nun auf dieselbe Weise die Ricinölsäure, so zeigt sie nach dieser Richtung mit der Oxyölsäure und Oelsäure ein gleiches Verhalten. Auch zu ihr addiren sich zwei Atome Brom unmittelbar hinzu.

Durch diesen Umstand erledigt sich zunächst die Frage über die Stellung des ausserhalb der Carboxylgruppe stehenden Atoms Sauerstoff in dem Molekül der Verbindung. Durch die beim Erhitzen mit Kalihydrat stattfindende Zersetzung der letztern in Sebacinsäure und Caprylalkohol wurde Kekulé dazu geführt, für sie die Formel:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ CO \\ C_8H_{16} \\ \quad CO.OH \end{array}$$

anzunehmen. Diese Formel erklärt allerdings ausreichend jene Spaltung; es erscheinen darin aber alle einzelnen Gruppen, ausgenommen in den freien Affinitäten, welche sie untereinander verknüpfen, vollständig gesättigt, so dass der Grund für die Addition der 2 Atome Brom darin nicht ausgedrückt liegt. Ebensowenig findet dies in der älteren einfacheren Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

statt.

Um letztern Umstand zu erklären muss man vielmehr in Betreff der Zusammensetzung der Ricinusölsäure dasselbe annehmen, was für die Oxyölsäure gilt, nämlich dass die ausserhalb der Carboxylgruppe nebeneinder liegenden Kohlenstoffatome, mit Ausnahme eines ungesättigten oder zweier nur zum Theil gesättigter durch je 2 Atome Wasserstoff in ihren noch freien Affinitäten gebunden sind, und dass das innerhalb der Kohlenwasserstoffgruppe liegende Atom Sauerstoff, mit 1 Atom Wasserstoff zu OH verbunden, durch seine freie Affinität 1 H

vertritt. Hiernach wäre die Zusammensetzung der Ricinölsäure entweder:

$$CH_3 - CH_2 \ldots\ldots C \ldots\ldots CH.OH \ldots\ldots CH_2 - CO.OH$$

oder

$$CH_3 - CH_2 \ldots\ldots CH - CH \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH.$$

Die Verschiedenheit, welche sich in den Eigenschaften der Ricinölsäure und Oxyölsäure zeigt, würde sich durch die verschiedene Stellung der Gruppe CH.OH und der ungesättigten Kohlenstoffatome erklären, wie denn überhaupt die erste Formel $\frac{17.16}{2} = 136$ und die zweite $\frac{16.15}{2} = 120$ Isomerieen zulässt.

Die Ricinusölsäure theilt mit der Oelsäure und ihren Homologen die merkwürdige Eigenschaft, durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine isomere Verbindung von höherem Schmelzpunkt, die Ricinelaïdinsäure überzugehen. Diese Umwandlung lässt sich, wie bei der Oelsäure, durch eine veränderte Stellung des einen resp. der zwei ungesättigten Kohlenstoffatome erklären, aber ebensowohl könnte man den Grund dafür auch in einer andern Stellung der Gruppe CH.OH suchen. In der That scheint ein eigenthümlicher Umstand, der jedoch noch einer nähern Untersuchung bedarf, dafür zu sprechen, dass die Ricinelaïdinsäure zur Ricinölsäure in einem andern Verhältniss steht, wie die Elaïdinsäure zur Oelsäure.

Sehr naheliegend ist wohl zunächst die Frage, ob man nicht im Stande sei, an Stelle des innerhalb des Ricinölsäuremoleküls befindlichen OH ein Atom H einzuführen, um dadurch zur Oelsäure oder einer damit isomeren Verbindung zu gelangen. Einen geeigneten Ausgangspunkt für die Lösung dieser Aufgabe bietet das Verhalten des Phosphorchlorids gegen die Säure.

Phosphorchlorid wirkt in der Kälte sehr lebhaft auf Ricinölsäure ein und die Reaktion ist erst vollendet, wenn auf 1 Molekül der letztern 2 Moleküle davon verbraucht sind. Die hierbei stattfindende Entwicklung starker Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid berechtigen zu dem Schluss, dass auf diesem Wege 2 Cl an Stelle von 2 OH

in das Molekül der Ricinölsäure eingeführt worden sind, welcher Vorgang sich durch die Gleichung ausdrücken lässt:

$C_{18}H_{34}O_3 + 2PCl_5 = C_{18}H_{32}Cl_2O + 2POCl_3 + 2HCl.$

Der entstandene Körper ist ein schweres Oel, welches in Wasser sofort zu Boden sinkt. Dieses wirkt in der Kälte langsam auf dasselbe ein, und nach einigem Stehen damit kommt eine leicht bewegliche scharf riechende Flüssigkeit an die Oberfläche, welche einen Chlorgehalt zeigt, der demjenigen einer Monochlorölsäure $C_{18}H_{33}ClO_2$ entspricht. In diesem Körper brauchte man also nur noch Cl durch H zu ersetzen, um die Oelsäure oder eine damit isomere Verbindung zu erhalten. Es zeigte sich indessen, dass durch nascirenden Wasserstoff das Atom Chlor nicht herausgeschafft werden kann, vielmehr hatte das Oel nach lange fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser noch einen starken Gehalt an Chlor. Es war nun noch die Möglichkeit vorhanden, wie aus Monochlorölsäure die Stearolsäure, so hieraus durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Wärme dieselbe oder eine isomere wasserstoffärmere feste Verbindung zu erhalten; aber auch dieser Versuch gab nicht das erwartete Resultat, vielmehr resultirte daraus ein fast chlorfreies dickflüssiges Oel, welches ganz die Eigenschaften der Ricinusölsäure besass.

In der Verbindung $C_{18}H_{33}ClO_2$ ist bei diesem Process darnach auch das zweite Atom Chlor durch OH ersetzt worden, nach der Gleichung:

$C_{18}H_{33}ClO_2 + KHO = C_{18}H_{34}O_3 + KCl.$

Eine direkte Addition von nascirendem Wasserstoff zur Ricinölsäure findet nicht statt; ebensowenig ferner, wie man im Stande war, von dem Oelsäuredibromid durch Ersetzung des Broms durch 2 Atome Wasserstoff zur Stearinsäure zu gelangen, kann man bei dem ihm entsprechenden Dibromid der Ricinölsäure Wasserstoff an Stelle der 2Br einführen, um so eine Oxystearinsäure zu erhalten. Dagegen ist das Ricinölsäuredibromid ein geeigneter Ausgangspunkt für die Darstellung einer Verbindung, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthält, wie die Ricinusölsäure.

Man erhält diesen Körper, welchen ich „Ricinstearolsäure“ genannt habe, auf dieselbe Weise aus dem Dibromid der Ri-

cinölsäure, wie die Stearolsäure aus dem Oelsäuredibromid, nämlich durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff. Die neue Säure hat, wie die direkte Aufnahme von 4 Atomen Brom beweist, vier freie Verwandtschaftseinheiten und ihre Zusammensetzung kann durch folgende drei Formeln ausgedrückt werden:

1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 \ldots . C \ldots C \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH.$

2) $CH_3 - CH_2 - CH_2 \ldots CH - CH - CH - CH \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH.$

3) $CH_3 - CH_2 \ldots . CH - CH - C \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH.$

Ob man von dem Ricinstearolsäuretetrabromid auf dem bei dem Dibromid der Ricinusölsäure eingeschlagenen Wege zu einer noch wasserstoffärmeren Verbindung gelangen kann, ist bis jetzt noch nicht festgestellt, obwohl die Möglichkeit hierfür durchaus nicht in Zweifel gezogen werden darf.

Es wurde nun der Versuch angestellt, durch Oxydation die vier freien Affinitäten der Ricinstearolsäure, wie es bei der Stearolsäure geschah, durch 2 Atome Sauerstoff zu sättigen. Derselbe gelang indess nicht, vielmehr trat dabei eine vollständige Spaltung der Säure ein. Diese Spaltung scheint in derselben Weise vor sich zu gehen, wie bei der Ricinusölsäure selbst, indem die erhaltenen Produkte, soweit überhaupt ein Vergleich möglich war, sich mit denjenigen übereinstimmend zeigten, welche Arppe *) durch Oxydation derselben mit Salpetersäure erhielt. So treten dabei in geringer Menge Azelsäure, in grösserem Masse das von ihm beschriebene Gemenge von Korksäure und Azelsäure und ausserdem in bedeutender Menge ölartige Produkte auf, aus denen sich durch Destillation in sehr geringer Menge aldehydartige Körper gewinnen lassen, während der grössere Theil aus stickstoffhaltigen Verbindungen besteht, die sich beim Abdestilliren der flüchtigen Verbindungen stark zersetzen.

Um in die Ricinstearolsäure Sauerstoff einzuführen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, bei welchem keine so bedeutende Zersetzung eintrat. Hierdurch entstand eine nicht gesättigte Verbindung, die sich von der Ricinstearolsäure um den

---

*) Untersuchungen über einige Oxydationsprodukte der Fette von A. E. Arppe. Bd. III. der Acta Societatis Scientiarum Fennicae.

Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet, die Ricinstearoxylsäure; diese kann entweder durch Substitution von OH an Stelle von 1 Atom H oder durch direkte Addition von 1 Atom Sauerstoff aus der Ricinstearolsäure abgeleitet werden.

Man erhält diesen Körper auf demselben Wege, wenn man das Ricinölsäuredibromid als Ausgangspunkt wählt.

Was die Darstellungsweise der Ricinölsäure betrifft, welche ich zu diesen Untersuchungen verwandte, so gelang es mir nicht, durch Extraction des unreinen Bleipflasters derselben mit Aether auch nur einigermassen hinreichende Mengen der reinen Säure zu erhalten. Hingegen ist es möglich, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass ricinölsaures Blei von kaltem und warmem Alkohol in ziemlich gleicher Menge gelöst wird, die Ricinölsäure zu allen Versuchen hinreichend rein und in grösseren Quantitäten auf folgende Weise zu gewinnen: Das Bleipflaster der unreinen Säure wird mit etwa 90procentigem Alkohol ausgezogen, welcher in kurzer Zeit bedeutende Mengen davon aufnimmt und aus der filtrirten Lösung der Alkohol bis zur starken Concentration abdestillirt. Beim Erkalten scheiden sich die in geringer Menge vom Alkohol mit aufgelösten Bleisalze der im Ricinusöl noch vorhandenen festen fetten Säuren daraus ab. Zu der nochmals filtrirten Lösung wird in kleinen Quantitäten so lange Salzsäure gesetzt, bis die über dem herausgefällten Chlorblei stehende klare Flüssigkeit durch einige Tropfen derselben keine Trübung mehr erfährt, und man erhält so nach dem Abfiltriren des Chlorbleis eine gelbgefärbte alkoholische Lösung von Ricinölsäure. Um diese sogleich von den Oxydationsprodukten zu befreien, setzt man zu derselben bis zu einem geringen Ueberschuss Ammoniak, verdünnt stark mit Wasser und fällt mit Chlorbarium. Das so erhaltene ricinölsaure Barium reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei ein Schmelzen desselben mit Vorsicht vermieden werden muss und scheidet endlich aus dem durch Waschen mit Wasser sorgfältig vom Alkohol befreiten Bariumsalz mittelst verdünnter Salzsäure die Ricinusölsäure ab.

I.

Einwirkung von Brom auf Ricinölsäure. Dibromid der Ricinölsäure. $C_{18}H_{34}Br_2O_3$.

Setzt man nach und nach zu kalt gehaltener Ricinölsäure unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit Brom in kleinen Quantitäten, so wird dasselbe unter starker Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung aufgenommen. Das Oel bleibt dabei zuerst ganz farblos und nimmt erst spät allmählig eine gelbe Färbung an, die beim weiteren Zusatz von Brom schliesslich in die braune Farbe des letztern übergeht. Der Punkt, wo keine Bromaufnahme mehr stattfindet, lässt sich bei gutem Umrühren mit hinreichender Genauigkeit erkennen.

Die Masse wird gegen Ende des Processes sehr dickflüssig und man fährt im Zusatz von Brom fort, bis sie vollständig die eigenthümliche rothbraune Farbe desselben angenommen hat. Daraus, dass die Ricinölsäure das Brom ohne Gasentwicklung aufnimmt, und aus einer Vergleichung der Menge angewandter Ricinusölsäure und der bis zur Beendigung des Processes verbrauchten Menge Brom, welche auf 1 Aeq. der erstern etwas mehr als 2 Aeq. beträgt, lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass zu 1 Molekül Ricinölsäure eine direkte Addition von 2 Atomen Brom stattgefunden und das entstandene Produkt also die Zusammensetzung: $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ hat. Bei zwei verschiedenen Malen fand die Bromaufnahme nach folgenden Verhältnissen statt:

Angew. Menge Ricinöls.	Verbr. Menge Br.	Ber. Menge Br.
90 Grm.	54 Grm.	50 Grm.
48 Grm.	28 Grm.	26 Grm.

Das entstandene Ricinölsäuredibromid*) befreite ich theils durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser vom

*) Bei Benennung der Derivate der Ricinölsäure bin ich ganz der von Overbeck für die Abkömmlinge der Oelsäure gewählten Nomenklatur gefolgt, da bei Anwendung der Kekulé'schen hier wohl zu complicirte Namen entstehen würden.

überschüssigen Brom, theils versuchte ich es auch in der Weise zu reinigen, dass ich das durch überschüssiges Brom braungefärbte Oel mit einer wässrigen Auflösung von höchstens 1 Aeq. Kalihydrat verseifte, die Seife in Alkohol auflöste und die mit Wasser verdünnte Lösung nach dem Filtriren mit Salzsäure versetzte, wobei sich das Oelsäuredibromid als farbloses schweres Oel ausschied. Von dem hierbei gebildeten, durch seinen Geruch erkenntlichen Aether suchte ich dasselbe durch Destillation zu befreien, erkannte aber an einer sehr bald eintretenden Bräunung des Oels, dass es bei der hierbei angewandten Temperatur von 100° schon eine Zersetzung erleide und daher eine Reinigung auf diese Weise nicht möglich sei. Ich löste deshalb eine andere Portion der Seife in sehr viel Wasser auf und schied hieraus das Oelsäuredibromid mit Salzsäure ab, aber auch dieses zeigte nach dem Trocknen einen um mehre Procent zu geringen Gehalt an Brom. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass bei dem Verseifen des Ricinölsäuredibromids auch mit nur 1 Aeq. Kalihydrat schon eine theilweise Bromwasserstoffabspaltung eintritt.

Selbst aber beim Trocknen des durch freiwilliges Verdunsten und Auswaschen mit Wasser gereinigten Oels erfuhr ich, wie wenig beständig diese Verbindung sei. Das zuerst fast weisse Oelsäuredibromid nahm nämlich im luftleeren Raum über Schwefelsäure allmählig eine gelbbraune Färbung an und zeigte einen bemerklichen Geruch nach Brom.

Das Ricinölsäuredibromid wird so, nach dem möglichst beschleunigten Trocknen, als dickflüssiges klares Oel erhalten, schwerer als Wasser und darin unlöslich; in Alkohol löst es sich leicht, noch leichter in Aether. Beim Erhitzen auf 100° bräunt es sich stark und zersetzt sich bei noch höher gesteigerter Temperatur unter Schwärzung und Ausstossung von Bromwasserstoffdämpfen. Das getrocknete, durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser gereinigte Oel gab bei der Brombestimmung *) folgende Zahlen:

*) Diese Brombestimmungen, sowie alle andern in dieser Arbeit, machte ich nach der von Carius angegebenen Methode durch Erhitzen der Verbindungen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zu-

1) 0,247 Grm. Substanz gaben 0,193 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,08213 Gr. Br = 33,25 p. C. Br.

2) 0,2395 Grm. Substanz gaben 0,186 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,07914 Gr. Br = 33,04 p. C. Br.

Die Formel $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ verlangt 34,93 p. C. Br.

Es muss erwähnt werden, dass der Process der Bromaufnahme nur bei Benutzung einer reinen, von den Oxydationsprodukten vollständig befreiten Ricinölsäure gut verläuft. Wendet man dieselbe im rohen, noch gefärbten Zustande an, so finden dabei unter Entwicklung von mehr oder weniger Bromwasserstoffdämpfen Substitutionen statt und die Masse färbt sich schon gleich im Anfange braun. Aus einer solchen rohen Ricinusölsäure erhielt ich nach Beendigung des Processes eine schmierige, fortwährend Bromwasserstoffdämpfe ausstossende Masse, welche auch nicht die charakteristische Bromfarbe, sondern eine graubraune Färbung zeigte.

Die Kali- und Ammoniakseife des Ricinölsäuredibromids sind in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Die andern Salze der Säure bilden zähe klebrige Massen, welche aus einer Lösung in Alkohol auf keine Weise krystallinisch erhalten werden können.

Vergleicht man das Dibromid der Ricinölsäure mit dem Oelsäuredibromid, so zeigen dieselben nach dem im Vorhergehenden Angeführten einen wesentlichen Unterschied in der Kraft, mit welcher das Brom in ihnen gebunden ist. Während letztere Verbindung noch bei 100° wenig zersetzt wird, verliert jenes einen Theil seines Bromgehalts schon durch das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Erscheinung kann indessen nicht mehr auffallen, wenn man berücksichtigt, mit welcher Begierde Oelsäure selbst schon durch den Sauerstoff der Luft sich zu sättigen strebt, während die Ricinusölsäure der Einwirkung desselben fast gänzlich widersteht.

---

geschmolzenen Glasrohre. Wird dazu nicht eine Auflösung von salpetersaurem Silber in Wasser genommen, sondern dieses im festen Zustande hinzugefügt, so genügt zur vollständigen Zersetzung dieser Bromverbindungen ein 4- bis 6stündiges Erhitzen auf 120°.

II.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Ricinusölsäuredibromid bei gewöhnlicher Temperatur.

Monobromricinölsäure, $C_{18}H_{33}BrO_3$.

Setzt man zu Ricinölsäuredibromid eine alkoholische Lösung von mindestens 2 Aeq. Kalihydrat, so findet eine lebhafte Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium statt. Die Masse erwärmt sich hierbei so stark, dass der Alkohol ins Sieden geräth. Nachdem die Reaktion vollendet ist und das Bromkalium sich zu Boden gesetzt hat, kann man die darüberstehende braungefärbte Flüssigkeit klar abgiessen. Die Menge des mit absolutem Alkohol ausgewaschenen Bromkaliums zeigt sich nahezu entsprechend 1 Aeq. Bromwasserstoff; hieraus kann geschlossen werden, dass bei dieser Einwirkung 1 Aeq. Bromwasserstoff von dem Ricinölsäuredibromid abgespalten und eine Monobromricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ entstanden ist:

$$C_{18}H_{34}Br_2O_3 + 2KHO = C_{18}H_{32}KBrO_3 + KBr + 2H_2O.$$

Aus der mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Lösung wird durch Salzsäure die Monobromricinölsäure als schweres Oel ausgeschieden. Durch Waschen mit Wasser von Chlorkalium und überschüssiger Salzsäure befreit, bildet sie nach dem Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges, vollkommen klares Oel von schwachem, angenehm ätherischem Geruch, welcher aber nur sekundären Zersetzungsprodukten zuzuschreiben ist.

Die Monobromricinölsäure ist sehr constant und verändert sich beim Trocknen gar nicht. Auch bei 100° tritt keine Zersetzung ein und in höherer Temperatur lässt sie sich zum Theil unverändert verflüchtigen.

Das Oel blieb selbst nach langem Stehen vollkommen durchsichtig und es fand nicht die geringste Abscheidung einer festen Substanz daraus statt. Darnach lässt sich wohl annehmen, dass die reine Monobromricinölsäure eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung ist.

Durch die Analyse wurde folgender Bromgehalt gefunden:
0,2415 Grm. Substanz gaben 0,1255 Grm. AgBr,
äquivalent mit 0,0534 Grm. Br = 22,11 p. C. Br.

Die Formel $C_{18}H_{33}BrO_3$ verlangt 21,22 p. C. Br.

Zieht man in Betracht, mit welcher Heftigkeit die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Ricinölsäuredibromid eintrat, so kann nicht angenommen werden, dass der Process bei der Abspaltung von 1 Molekül HBr aus demselben stehen geblieben ist. Vielmehr ist bei der bis zum Siedepunkt des Alkohols gesteigerten Temperatur jedenfalls ein, wenn auch nur geringer Theil der gebildeten Monobromricinölsäure durch weitere Wegnahme von Bromwasserstoff in Ricinstearolsäure übergegangen. Dieselbe scheidet sich jedoch beim Stehen aus dem Oel nicht ab, sondern bleibt darin gelöst. Wenn trotzdem aber die Analyse der Säure einen noch etwas zu hohen Bromgehalt ergab, so lässt sich der Schluss ziehen, dass andrerseits bei gewöhnlicher Temperatur die Ueberführung des Dibromids in Monobromricinölsäure keine vollständige war, vielmehr ein kleiner Theil desselben dabei unzersetzt blieb.

Die Monobromricinölsäure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verseift sich mit Kali und Ammoniak leicht und die erhaltenen Seifen geben mit wenig Wasser eine vollkommene klare Lösung.

III.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Monobromricinölsäure bei 80°. Ricinstearolsäure, $C_{18}H_{32}O_3$.

Erhitzt man Monobromricinölsäure mit einer alkoholischen Lösung von wenigstens 2 Aeq. Kalihydrat ungefähr 8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler bis zum Sieden des Alkohols, wobei die Temperatur etwa 80° beträgt, so findet eine Ausscheidung von Bromkalium statt. Giesst man darnach die vollkommen klare Lösung ab, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Salzsäure ein fester Körper in hellgelb gefärbten Flocken aus. Derselbe

zeigte nach der Reinigung die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_3$ und ist aus der Monobromricinölsäure durch Abspaltung von 1 Molekül HBr entstanden.

$$C_{18}H_{33}BrO_3 + KHO = C_{18}H_{32}O_3 + KCl + H_2O.$$

Ich gab dieser Verbindung den Namen „Ricinstearolsäure"; sie unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Stearolsäure um den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff.

Die rohe Säure zeigt einen starken Geruch nach Caprylalkohol, woraus hervorgeht, dass die Monobromricinölsäure neben der Bromwasserstoffabspaltung durch die alkoholische Kalilauge eine Spaltung in Caprylalkohol und Sebacinsäure erfährt. Die gelbe Färbung der ausgeschiedenen festen Substanz aber rührt her von noch bromhaltigen öligen Körpern und andern Zersetzungsprodukten. Um sie zunächst von Caprylalkohol und der gleichzeitig gebildeten Sebacinsäure zu befreien, schmolz ich sie um und wusch sie wiederholt mit heissem Wasser, bis der Geruch nach Caprylalkohol verschwunden war.

Von den ölartigen Produkten suchte ich die Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu befreien. Dieselbe zeigte sich hierin jedoch so leicht löslich, dass der Alkohol stark mit Wasser verdünnt werden musste, ehe sie anfing herauszukrystallisiren; dann aber schieden sich gleichzeitig die öligen Körper mit aus.

Ich war daher genöthigt, die rohe Substanz zunächst durch öfteres starkes Auspressen zwischen Fliesspapier davon zum grössten Theil zu trennen und setzte dies so lange fort, bis die Substanz fast farblos erschien; darauf reinigte ich sie vollständig durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Hieraus krystallisirte die Ricinstearolsäure in Büscheln kurzer, starker weisser Nadeln; aus einer concentrirten warmen alkoholischen sowie aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich in grossen Warzen aus. In eben solchen Warzen erstarrt sie an der Oberfläche aus dem geschmolzenen Zustande. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 51°. Beim weitern Erhitzen

zeigt sie sich sehr beständig, und lässt sich unter Hinterbleibung eines nur geringen Rückstandes unzersetzt sublimiren.

Zu den folgenden Analysen wurde die aus zwei verschiedenen Portionen Ricinölsäuredibromid erhaltene Substanz genommen.

1) 0,2635 Grm. Substanz gaben 0,7035 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1916 Grm. C = 72,71 pC. C und 0,261 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,029 Grm. H = 11,00 pC. H.
2) 0,2305 Grm. Substanz gaben 0,2255 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02505 Grm. H = 10,86 pC. H.
3) 0,2395 Grm. Substanz gaben 0,6395 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1744 Grm. C = 72,82 pC. C und 0,2337 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02597 Grm. H = 10,84 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III
C	72,97	72,71	—	72,82
H	10,81	11,00	10,86	10,84
O	16,22	16,29	—	16,34

Man kann bei der Darstellung der Ricinstearolsäure auch direct von dem Ricinölsäuredibromid ausgehen, indem man dasselbe am besten mit einer alkoholischen Lösung von 4 Aeq. Kalihydrat 8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler kocht.

Die Menge an gewonnener reiner Ricinstearolsäure ist keine bedeutende; sie beträgt im günstigsten Falle bei Anwendung möglichst reiner Ricinölsäure ungefähr 30 pC. derselben. Diese geringe Ausbeute erklärt sich zunächst wohl durch die beträchtlichen Verluste, welche beim Auspressen und Umkrystallisiren der in Alkohol so leicht löslichen Säure entstehen. Ein Hauptgrund für diesen Umstand liegt aber wohl darin, dass wegen der leichten Spaltbarkeit der Ricinölsäurederivate durch Kalihydrat in Sebacinsäure und Caprylalkohol die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden darf, als vielleicht zu einer vollkommenen Bromabspaltung aus der Monobromricinölsäure durch alkoholische Kalilauge nöthig wäre. Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das Ricinölsäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenen Glas-

röhren bis auf 150° und erhielt dadurch öfters schmierige, sehr stark nach Caprylalkohol riechende Produkte, welche nur eine höchst geringe Menge Ricinstearolsäure enthielten. Ich stieg dabei nun zu einer Temperatur von 100° herab und kam endlich zu dem Resultat, dass die grösste Ausbeute beim Erhitzen bis zum Siedepunkte des Alkohols erhalten würde.

Nimmt man statt reiner Ricinölsäure die rohe von den Oxydationsprodukten noch nicht befreite, so ist die Menge der neben Ricinstearolsäure entstandenen ölartigen und bromhaltigen Produkte eine sehr beträchtliche, so dass im günstigsten Falle die Ausbeute an Ricinstearolsäure 15 pC. beträgt.

Die Ricinstearolsäure ist einbasich und gehört zu den Fettsäuren. Sie verseift sich mit den Alkalien leicht.

Das Ammoniumsalz krystallisirt aus der concentrirten warmen Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak in Flocken von feinen kurzen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser auf. Beim Erhitzen der Lösung auf 100° entwickelt es Ammoniak und geht zunächst in ein saures Salz über. Beim fortgesetzten Kochen der Lösung entweicht das Ammoniak vollständig, und es bleibt endlich reine Ricinstearolsäure zurück.

Das Kaliumsalz giebt selbst mit kaltem Wasser leicht eine klare Lösung. Aus der concentrirten warmen Lösung krystallisirt es in Gruppen von sehr feinen Nadeln und beim allmäligen Verdunsten der Lösung erstarrt das Ganze endlich zu einer blättrigen Masse.

Das Natriumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Ricinstearolsaures Barium $(C_{18}H_{30}(HO)O)_2$
Ba O_2

Zur Darstellung des Baryumsalzes verseifte ich die Ricinstearolsäure mit wässrigem Ammoniak, vertrieb durch Erhitzen den Ueberschuss desselben zum grössten Theil und fällte die verdünnte Lösung mit Chlorbaryum. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt das ricinstearolsaure Baryum in Form seidenglänzender weicher Krystallblättchen heraus. Es ist unlöslich

in Aether. Es schmilzt bei einer Temperatur von 135° ohne Zersetzung; erst in höherer Temperatur fängt es an sich zu bräunen.

Bei der Bestimmung des Baryumgehaltes gab die bei 100° getrocknete Substanz folgende Zahlen:

1) 0,175 Grm. Substanz gaben 0,056 schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,03293 Ba = 18,81 pC. Ba.

2) 0,1745 Grm. Substanz gaben 0,0558 Grm. schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,0328 Ba = 18,8 pC. Ba.

Die Formel $(C_{18}H_{30}(HO)O)_2\}_{Ba}O_2$ verlangt 18,84 pC. Ba.

Ricinstearolsaures Silber $C_{18}H_{30}(HO)AgO_2$.

Ich verseifte Ricinstearolsäure mit wässrigem Ammoniak, vertrieb den Ueberschuss desselben durch Erwärmen und löste die Seife in Alkohol. Hieraus fällt auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber das Silbersalz der Ricinstearolsäure als körniger Niederschlag. Derselbe färbt sich im feuchten Zustande am Lichte sofort dunkler. Er lässt sich aber im Dunkeln bis 100° ohne Veränderung erhitzen und stellt dann ein amorphes Pulver dar, welches der Einwirkung des Lichtes besser widersteht als der feuchte Niederschlag; bei einer nicht viel über 100° liegenden Temperatur tritt schon Zersetzung ein.

Das Salz löst sich in Aether sehr wenig, in heissem Alkohol zersetzt es sich allmälig unter Schwärzung.

Die Bestimmung des Silbergehalts in dem bei 100° getrockneten Salz gab folgendes Resultat:

0,22 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. Ag = 26,82 pC. Ag.

Die Formel $C_{18}H_{30}(HO)AgO_2$ verlangt 26,8 pC. Ag.

Von derselben allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_3$ wie die Ricinstearolsäure ist die Guajacsäure, $C_6H_8O_3$, welche durch Ausziehen des Guajacharzes mit Alkohol erhalten wird.

IV.

Einwirkung von Brom auf Monobromricinölsäure.

Wird zu kaltgehaltener Monobromricinölsäure allmälig Brom hinzugesetzt, so findet, wie bei der Ricinölsäure, eine Aufnahme desselben ohne Entwicklung von Dämpfen und unter Erwärmung Statt. Indessen nimmt die zuerst wenig gefärbte Masse bald eine braune Farbe an und das Ende des Processes lässt sich schwierig feststellen.

Bei Anwendung von 16 Grm. Monobromricinölsäure wurden 8 Grm. Brom verbraucht; bei Aufnahme von 2 Aeq. Brom würden 16 Grm. Monobromricinölsäure 6,8 Grm. Br erfordern.

Die Substanz wurde vom überschüssigen Brom durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser gereinigt und dadurch als dickflüssiges, gelbgefärbtes Oel erhalten. Dasselbe zeigte sich indessen so unbeständig, dass es sich beim Trocknen über Schwefelsäure sehr bald dunkler und endlich vollkommen braun färbte, so dass eine Brombestimmung desselben nicht gemacht werden konnte. Aus der verbrauchten Menge Brom indess und dem Umstande, dass dieses ohne Gasentwicklung von der Monobromricinölsäure aufgenommen wurde, lässt sich der Schluss ziehen, dass sich 2 Aeq. Br zu letzterer hinzuaddirt haben und die Verbindung $C_{18}H_{33}Br_3O_3$, das Monobromricinölsäuredibromid entstanden ist.

Dieselbe ist noch bei Weitem unbeständiger als das Dibromid der Ricinölsäure.

V.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid der Monobromricinölsäure.

Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kalilauge auf das frisch bereitete, durch Wasser und freiwilliges Verdunsten vom überschüssigen Brom befreite, ungetrocknete Dibromid der Monobromricinölsäure unter Abscheidung von Bromkalium heftig ein. Giesst man nach Beendigung der Reaktion die

über dem Bromkalium stehende klare Flüssigkeit ab, so scheidet nach Verdünnung derselben mit Wasser Salzsäure daraus eine Substanz ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein hellgelbes, klares, dickflüssiges Oel bildet. Bei der Brombestimmung gaben

0,2325 Grm. desselben 0,106 Grm. AgBr, aequivalent mit 0,0451 Grm. Br. = 19,4 pC. Br.

Der Bromgehalt einer Monobromricinstearolsäure würde 21,3 pC. betragen, während derjenige der Monobromricinölsäure = 21.22 pC. ist. Da diese beiden Körper in ihrem Bromgehalt einander so nahe stehen, so lässt sich aus jener ohnehin schon ganz ungenauen Analyse nicht erkennen, ob der erhaltene Körper die eine oder die andere dieser beiden Verbindungen ist. Beim mehrstündigen Erhitzen desselben mit alkoholischer Kalilauge auf 120° erhielt ich aber Ricinstearolsäure.

Da nun nicht erklärlich ist, wie auf diesem Wege letztere aus einer Monobromricinstearolsäure, $C_{18}H_{31}BrO_3$, entstehen kann, so muss man annehmen, dass von dem Dibromid der Monobromricinölsäure alkoholische Kalilauge in der Kälte die 2 Atome Brom unmittelbar wieder abspaltet; aus der so regenerirten Monobromricinölsäure entsteht dann beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge durch Bromwasserstoffabspaltung Ricinstearolsäure.

VI.

Einwirkung von Brom auf Ricinelaïdinsäure.

Ricinelaïdinsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$.

Nach den gewöhnlich darüber gemachten Angaben verfahrend, versuchte ich die Ricinelaïdinsäure durch Einleiten von salpetriger Säure in Ricinölsäure darzustellen. Nach längerer Einwirkung schied sich allerdings feste Substanz aus, indessen in so geringer Menge, dass sie zu den Versuchen, welche ich damit anzustellen gedachte, auch nicht annähernd genügte. Sehr gute Resultate aber gab ein Verfahren, welches bei der Darstellung der Gaïdinsäure aus Hypogäasäure und

der Brassidinsäure aus Erukasäure schon mit Erfolg angewendet war. Hiernach wird die Ricinölsäure mit gewöhnlicher, reiner Salpetersäure so lange erhitzt, bis sich anfangen rothe Dämpfe zu entwickeln und eine weitere Einwirkung der Salpetersäure dadurch verhindert, dass man das Gefäss in kaltem Wasser schnell abkühlt.

Die zuerst flüssige Substanz erstarrt hiernach beim vollständigen Erkalten durch die ganze Masse.

Am vortheilhaftesten nimmt man hierzu vollkommen reine Ricinusölsäure; das erhaltene Produkt bildet dann eine ziemlich feste, fast weisse Masse und besteht zum grössten Theile aus Ricinelaïdinsäure.

Das dieselbe verunreinigende, gelb gefärbte Oel entfernt man am besten, so viel wie möglich, durch Auspressen zwischen Fliesspapier, und reinigt dann die Substanz vollständig durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Man erhält auf diese Weise die Ricinelaïdinsäure in Büscheln langer, weicher und seidenglänzender Nadeln; sie löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 50°.

Durch eine Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

0,2387 Grm. Substanz gaben 0,6335 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1728 Grm. C = 72,39 pC. C, und 0,2455 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02727 Grm. H = 11,42 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,48	72,39
H	11,41	11,42
O	16,11	16,19

Setzt man zu kaltgehaltener Ricinelaïdinsäure Brom, so wird dieses unter Erwärmung aber ohne Gasentwicklung aufgenommen. Gleich zu Anfang des Processes verwandelt sich die Masse zu einem zähen Teige, so dass die weiteren Portionen Brom damit zusammen gerieben werden müssen. Ich setzte dies so lange fort, bis das Ganze die rothbraune Farbe des Broms angenommen hatte. Aus dem erhaltenen Produkt entfernte ich das überschüssige Brom durch Waschen mit Wasser und freiwilliges Verdunsten, und erhielt nach dem

Trocknen ein sehr dickflüssiges, wenig gefärbtes schweres Oel, welches auch bei längerem Stehen vollkommen flüssig blieb. Die Bromgehaltsbestimmungen, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Brom ohne Gasentwicklung aufgenommen wurde, zeigen, dass der erhaltene Körper Ricinelaïdinsäuredibromid ist.

1) 0,227 Grm. Substanz gaben 0,186 AgBr, äquivalent mit 0,0791 Gr. Br = 34,85 pC. Br.
2) 0,234 Grm. Substanz gaben 0,191 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,08127 Grm. Br = 34,73 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ verlangt 34,93 pC. Br.

Auch das Ricinelaïdinsäuredibromid ist nicht sehr beständig; schon beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure färbt es sich allmälig, wenn auch weniger wie das Dibromid der Ricinölsäure.

VII.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Ricinelaïdinsäuredibromid.

Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kälte auf Ricinelaïdinsäuredibromid unter Abscheidung von Bromkalium ein, indess kommt hierbei der Alkohol nicht zum Sieden. Die nach vollendeter Einwirkung ausgeschiedene Menge Bromkalium zeigte sich fast einem Molekül Bromwasserstoff äquivalent. Es ist hier also schon in der Kälte eine Abspaltung von 1 Aeq. HBr vor sich gegangen und die Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ entstanden. Aus der alkoholischen Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure ein schweres Oel ausgeschieden, welches denselben ätherischen Geruch zeigte wie die Monobromricinölsäure. Dasselbe blieb nach dem Trocknen vollkommen durchsichtig.

Die Brombestimmung gab folgendes Resultat:

0,2605 Grm. Substanz gaben 0,146 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,0621 Grm. Br = 23,83 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{33}BrO_3$ verlangt 21,22 pC. Br.

Der erhaltene Körper ist hiernach keine reine Monobrom-ricinelaïdinsäure und die Abspaltung von HBr nur unvollkommen eingetreten.

Beim Erwärmen von Monobromelaïdinsäure mit alkoholischer Kalilauge bis zum Sieden des Alkohols findet keine Einwirkung Statt. Erst nachdem man die ganz klar gebliebene Lösung mehrere Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 150° erhitzt hat, findet man Bromkalium abgeschieden, und erhält aus der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure eine feste Substanz in gelblich gefärbten Flocken.

Ich reinigte dieselbe zunächst durch Umschmelzen und Waschen mit heissem Wasser, dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie scheidet sich hieraus in kurzen starken Nadeln ab, die erst bei 71° schmelzen; hieraus und ferner aus dem Umstande, dass die Masse aus dem geschmolzenen Zustande nicht in Warzen sondern in rosettenartigen Scheiben erstarrt, erkannte ich, dass dieselbe keine Ricinstearolsäure sei.

Leider genügte das noch vorhandene Material nicht zu einer weitern Untersuchung dieses Körpers, doch werde ich hoffentlich bald im Stande sein, über dieses interessante Verhalten der Ricinelaïdinsäure Näheres mitzutheilen. Wenn die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf die Monobromricinelaïdinsäure nicht etwa in etwas Anderem besteht als in einer Abspaltung von Bromwasserstoff, so kann der neue Körper nur eine Isomerie der Ricinstearolsäure sein.

VIII.

Einwirkung von Brom auf Ricinstearolsäure.

1) Ricinstearolsäuredibromid, $C_{18}H_{32}Br_2O_3$.

Setzt man zu fein zerriebener, kalt gehaltener Ricinstearolsäure tropfenweise Brom, so werden unter starker Erwärmung, aber ohne Entwicklung von Dämpfen, 2 Aeq. davon aufgenommen. Der Punkt, wann die Einwirkung vorüber ist,

lässt sich wie bei der Ricinölsäure sehr gut erkennen. Die Reinigung des erhaltenen Produkts von überschüssigem Brom geschah theils durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser, theils durch Verseifen mit einer wässrigen Lösung von 1 Aeq. Kalihydrat und Ausscheiden durch Salzsäure. Der Körper ist, wie aus der Menge des zugesetzten Broms und daraus, dass dieses ohne Gasentwicklung vorgenommen wurde, hervorgeht, Ricinstearolsäuredibromid: $C_{18}H_{32}Br_2O_3$.

Nach dem Trocknen bildet es ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes, klares Oel, schwerer als Wasser.

Die Kaliseife löst sich schon in kaltem Wasser auf.

Bei der Bromgehaltsbestimmung erhielt ich folgende Zahlen:

1) Aus dem durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser gereinigten Oel:

0,212 Grm. Substanz gaben 0,179 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,07617 Grm. Br = 35,93 pC. Br.

2) Aus dem durch Verseifen mit Kalihydrat gereinigten Körper:

0,2425 Grm. Substanz gaben 0,2025 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,0861 Grm. Br = 35,5 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{32}Br_2O_3$ verlangt 35,09 pC. Br.

Das Ricinstearolsäuredibromid zeigt sich weit beständiger wie das Dibromid der Ricinölsäure. Wie aus den Analysen hervorgeht, verliert es beim Trocknen kein Brom und auch durch Verseifen mit Kalihydrat findet nicht die geringste Bromwasserstoffabspaltung Statt.

2) Ricinstearolsäuretetrabromid, $C_{18}H_{32}Br_4O_3$.

Die vollständige Sättigung der Ricinstearolsäure durch Brom findet Statt, wenn man sie mit wenigstens 4 Aeq. Brom lange Zeit in einem verschlossenen Kolben dem hellen Tageslichte aussetzt. Beim Oeffnen des Gefässes entweichen einige Dämpfe von Bromwasserstoff, woraus hervorgeht, dass gleichzeitig etwas Substitution Statt gefunden hat.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Waschen mit Wasser und freiwilliges Verdunsten erhielt ich nach dem Trocknen das Tetrabromid der Ricinstearolsäure als ein wenig gefärbtes, sehr dickflüssiges und schweres Oel, aus

welchem sich auch nach längerem Stehen keine feste Substanz ausschied. Es ist ziemlich unbeständig und färbt sich bei längerem Aufbewahren unter dem Exsiccator allmälig dunkler. Bei der Analyse erhielt ich demgemäss auch einen etwas zu geringen Bromgehalt:

0,248 Grm. Substanz gaben 0,3015 Grm. AgBr, äquivalent mit 0,1283 Grm. Br = 51,73 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{32}Br_4O_3$ verlangt 51,94 pC. Br.

Das Oel ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

IX.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ricinstearolsäuredibromid und Ricinstearolsäuretetrabromid.

Setzt man zu Ricinstearolsäuredibromid alkoholische Kalilauge, so findet in der Kälte keine bemerkbare Einwirkung Statt und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Auch aus diesem Verhalten geht hervor, dass in dem Dibromid der Ricinstearolsäure das Brom weit stärker gebunden ist wie im Ricinölsäuredibromid. Beim längeren Stehen scheiden sich daraus zwar einzelne Krystalle aus, die dem Bromkalium ähnlich sehen, indess sind dies wahrscheinlich nur Krystalle des sich aus der concentrirten Lösung ausscheidenden Kalisalzes des Dibromids.

Nach mehrstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° hatte sich Bromkalium abgeschieden und beim Zusatz von Salzsäure zu der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit schied sich ein leichtes Oel aus, welches einen starken Geruch nach Caprylalkohol besass. Dasselbe wurde nach längerem Stehen fest und zeigte an seiner Oberfläche die charakteristischen Warzen der Ricinstearolsäure. Auch der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz zeigte, dass sie nichts weiter sei als Ricinstearolsäure. Jedoch kann in dem öligen Produkt, was daneben in grösserer Menge entstanden war, noch eine wasserstoffärmere Säure enthalten sein.

Auf das Ricinstearolsäuretetrabromid wirkt alkoholische Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur heftig, unter starker Erwärmung und Abscheidung grosser Mengen von Bromkalium ein. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohre etwa 6 Stunden auf eine Temperatur von 150° erhitzt. Salzsäure schied aus der mit Wasser verdünnten Lösung ein leichtes dunkel gefärbtes und stark nach Caprylalkohol riechendes Oel ab, aus welchem sich nach einiger Zeit nur ganz vereinzelte Warzen heraus krystallisirten; diese schienen ihrem Aussehen nach nichts weiter wie Ricinstearolsäure zu sein.

Um feststellen zu können, ob das dunkle unreine Oel noch eine wasserstoffärmere Säure enthält, muss der Versuch jedenfalls mit bedeutenderen Quantitäten angestellt werden.

X.

Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Ricinstearolsäure.

Wird zu kalt gehaltener Ricinstearolsäure tropfenweise rothe rauchende Salpetersäure hinzugesetzt, so findet unter Entweichung bedeutender Mengen von Untersalpetersäuredämpfen eine heftige Einwirkung statt. Treten diese bei Zusatz neuer Mengen Salpetersäure nicht mehr auf, so ist die Reaction vollendet und das erhaltene Produkt bildet ein grüngefärbtes Oel, aus dem sich beim Stehen nur wenig feste Körner ausscheiden.

Dieses Oel enthält keine Oxyverbindung der Ricinstearolsäure, vielmehr ist bei der starken Einwirkung eine tiefer greifende Zersetzung der ganzen Masse vor sich gegangen. Es treten hierbei eine Menge verschiedener Produkte auf, welche im Allgemeinen mit denjenigen identisch zu sein scheinen, die Arppe durch Erhitzen von Ricinölsäure mit Salpetersäure erhielt.

Zu einer vollständigen Trennung der einzelnen Körper von einander und Reindarstellung derselben, wie dies für ihre ge-

nauere Untersuchung erforderlich ist, ist die Anwendung ganz bedeutender Mengen von Ricinstearolsäure nothwendig, wie sie mir nicht zu Gebote standen.

Ich wusch das Oel zuerst durch kaltes Wasser aus und setzte dies darauf mit heissem Wasser so lange fort, bis letzteres nicht mehr sauer reagirte.

Den erhaltenen, gelb gefärbten wässrigen Auszug dampfte ich in einer Schale stark ein. Hierbei schieden sich kleine Mengen eines nicht flüchtigen Oels ab, wie es auch Arppe in ähnlicher Weise aus den Oxydationsprodukten der Ricinölsäure erhalten hatte. Ich entfernte diese Oeltropfen möglichst vollständig aus der Flüssigkeit und filtrirte dieselbe heiss. Beim Erkalten schieden sich daraus blumenkohlartige, feste Massen ab. Nur einmal krystallisirten aus der eingedampften Lösung lange, platte Nadeln, die noch etwas gelbgefärbt waren und einen Schmelzpunkt von 106° zeigten. Die Menge derselben war indessen nicht einmal zu einer Analyse hinreichend; jedoch zeigte ihre Krystallform und der Schmelzpunkt zur Genüge, dass es Krystalle von ziemlich reiner Azelsäure waren. Aus dem stärker eingedampften Filtrat schieden sich darauf nur undeutlich krystallisirte Massen ab.

Die von mehreren Oxydationen so erhaltenen blumenkohlartigen Massen, welche wahrscheinlich ein Gemenge von Azelsäure und Korksäure sind, versuchte ich nach der Arppe'schen Methode dadurch in die einzelnen Säuren zu zerlegen, dass ich sie schmolz, fein pulverisirte und das Pulver mit dem doppelten Volumen Aether auszog; jedoch fand ich, dass bei so geringen Mengen von Substanz diese sonst gewiss vortreffliche Methode nicht anwendbar ist. Es löste zwar der Aether einen Theil des Pulvers auf, unter Hinterlassung einer körnigen Substanz, und es zeigten die nach dem Verdunsten desselben aus Wasser umkrystallisirten Auszüge schon eine deutliche Krystallform; doch bestanden dieselben nicht in reiner Azelsäure, sondern zeigten einen schon bei 98° liegenden Schmelzpunkt.

Das nach dem Auswaschen mit Wasser zurück bleibende Oel war gelblich gefärbt und besass einen starken ätherischen Geruch. Ich löste es in warmem Alkohol auf; beim Verdünnen

desselben mit Wasser schieden sich aber nicht die geringsten Spuren einer krystallinischen Substanz aus, und auch durch Ausziehen des Oeles mit verdünnter Kalilauge erhielt ich eine solche nicht. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinstearolsäure keine Oxyverbindung der letztern entstanden ist.

Der scharfe Geruch des Oeles rührte her von aldehydartigen Verbindungen, die durch Einleiten überhitzter Wasserdämpfe in die Vorlage mit übergingen. Auf diese Weise erhielt ich eine geringe Menge einer dünnflüssigen, scharf riechenden, hellgefärbten Substanz, welche sich mit Kalilauge nicht verseifte. Von vorneherein aber liess sich annehmen, dass dieselbe noch aus einem Gemenge verschiedener ähnlicher Verbindungen bestehe, und in der That war das Resultat der längeren Einwirkung von Brom und Wasser darauf eine kleine Menge aus der wässrigen Lösung sich in krystallinischen Flocken ausscheidenden Substanz, ähnlich derjenigen, welche ich aus den oben erwähnten Aetherauszügen erhalten hatte und ausserdem ein in Wasser unlöslicher ölartiger Körper.

Nach dem Abdestilliren der leicht flüchtigen Verbindungen blieb in der Retorte ein sehr braun gefärbtes, dickflüssiges, geruchloses Oel in grösserer Menge zurück, welches stickstoffhaltige Substanzen, wahrscheinlich auch die von Arppe bei der Oxydation der Ricinusölsäure gefundenen Nitrocaprinsäure und Nitrocaprylsäure enthielt.

XI.

Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Ricinstearolsäure bei 100°.

Da es mir nicht gelungen war, in die Ricinstearolsäure Sauerstoff durch Einwirkung von Salpetersäure einzuführen, so versuchte ich dies durch Anwendung von Silberoxyd bei höherer Temperatur.

Zu dem Ende rieb ich fein gepulverte Ricinstearolsäure mit etwa dem $1^1/_2$fachen Gewicht frisch gefällten feuchten Silberoxyds innig zusammen und erwärmte das Gemenge zunächst bis auf den Schmelzpunkt der Säure. Das bis dahin pflaster-

artige Gemenge verwandelte sich hierbei unter Ausscheidung von Wasser in eine feste Masse. Nach dem Abgiessen des Wassers und allmäligem Trocknen konnte dieselbe zu einem Pulver zerrieben werden. Dieses wurde in einem Kolben mit Wasser sechs bis acht Stunden auf 100° erhitzt, wonach sich die innere Fläche des Gefässes vollkommen mit einem Silberspiegel bedeckt hatte. Ich zersetzte das Silbersalz durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, und extrahirte nach dem Erkalten die ausgeschiedene feste Säure mit Aether. Die Lösung wurde filtrirt, und hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine harte, alabasterartige Masse. Dieselbe war noch gelb gefärbt durch ein scharfriechendes Oel, wovon ich sie durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol zu befreien suchte. Auch nachdem dies mehrmals wiederholt war, zeigten indess die beim Schmelzen der Substanz immer noch hervortretende gelbliche Färbung sowie ein eigenthümlicher ranziger Geruch, dass das verunreinigende Oel ihr äusserst fest anhaftete und davon nicht ganz getrennt werden konnte. Dieser Umstand ist wohl nur der Leichtlöslichkeit der Säure in Alkohol zuzuschreiben und Ursache davon, dass ich bei den Analysen der letztern stets einen zu hohen Wasserstoffgehalt erhielt.

Die daraus berechnete Formel zeigt, dass die Verbindung die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_4$ besitzt, und da die grösste Wahrscheinlichkeit die Annahme hat, dass sie aus der Ricinstearolsäure durch direkte Addition von 1 Atom Sauerstoff entstanden ist, so nannte ich sie „Ricinstearoxylsäure“. Sie ist isomer mit der Stearoxylsäure.

Die Ricinstearoxylsäure krystallisirt aus Alkohol in baumförmig gruppirten, kurzen weissen Nadeln. Sie schmilzt bei 78° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt sie zu einer sehr harten alabasterartigen Masse.

Durch die Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,2426 Grm. Substanz gaben 0,6153 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1678 Grm. C = 69,16 pC. C.
und 0,2395 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02661 Grm. H = 10,96 pC. H.

2) 0,222 Grm. Substanz gaben 0,2175 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,0241 Grm. H = 10,81 pC. H.

3) 0,208 Grm. Substanz gaben 0,529 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1442 Grm. C = 69,32 pC. C und 0,2055 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02277 Grm. H = 10,94 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	69,23	69,16	—	69,32
H	10,25	10,96	10,81	10,94
O	20,52	19,88	—	19,74

Diese Analysen wurden mit, aus zwei verschiedenen Portionen Ricinstearolsäure erhaltener Substanz gemacht.

Die Ricinstearoxylsäure ist eine einbasische Verbindung.

Mit wässrigen Alkalien verseift sich die Säure sehr leicht.

Das Ammoniumsalz scheidet sich aus einer warmen Lösung derselben in Ammoniak in kleinen ringförmig gruppirten Nadeln ab, die sich in Alkohol leicht lösen.

Ricinstearoxylsaures Silber, $C_{18}H_{31}AgO_4$.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der durch Erwärmen von überschüssigem Ammoniak möglichst befreiten Ammoniakseife mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber. Hierbei scheidet es sich als durchscheinender körniger Niederschlag ab, der sich im feuchten Zustande am Lichte schnell färbt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure bildet es ein wenig gefärbtes unkrystallinisches Pulver.

Das ricinstearoxylsaure Silber verändert sich beim Erhitzen auf 100° im Dunkeln nicht, allein bei etwas höherer Temperatur zersetzt es sich unter Schwärzung. In Aether löst es sich nur spurweise, durch kochenden Alkohol wird es vollkommen zersetzt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0,165 Grm. Substanz gaben 0,0427 Grm. Ag = 25,87 pC. Ag.
2) 0,1925 Grm. Substanz gaben 0,0497 Grm. Ag = 25,81 pC. Ag.

Die Formel $C_{18}H_{31}AgO_4$ verlangt 25,78 pC. Ag.

Ricinstearoxylsaures Baryum, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{30}(HO)O)_2\\H_2Ba\end{matrix}\right\}O_4$

Zu einer möglichst neutralen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde Chlorbaryum gesetzt. Hierbei fiel ricinstearoxylsaures Baryum als voluminöser Niederschlag. Ich filtrirte, wusch den Niederschlag stark mit Wasser und löste ihn in heissem Alkohol. Aus der heiss filtrirten Lösung schied sich das Salz als durchscheinende unkrystallinische Masse ab, die sich zum Theil an den Wänden des Gefässes festsetzte. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhielt ich es als unkrystallinisches weisses Pulver.

Die Analyse ergab einen zu hohen Baryumgehalt, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die aus der Lösung in Alkohol herausfallende unkrystallinische Masse stets in der Flüssigkeit noch vorhandenen Baryt einschliesst.

0,176 Grm. Substanz gaben 0,0575 Grm. schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,0338 Ba = 19,2 pC. Ba.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O_2)_2\\H_2Ba\end{matrix}\right\}O_4$ verlangt 18,05 pC. Ba.

Die Ricinstearoxylsäure ist eine ungesättigte Verbindung; es addirt sich zu derselben ohne Gasentwicklung Brom. Hierdurch unterscheidet sie sich wesentlich von der mit ihr isomeren Stearoxylsäure, welche vollständig gesättigt ist.

Ihre Entstehung aus der Ricinstearolsäure kann auf zweierlei Weise erklärt werden, nämlich 1) durch Sättigung zweier freien Verwandtschaften derselben durch 1 Atom Sauerstoff, nach der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_3 + AgO = C_{18}H_{32}O_4 + Ag.$$

2) Durch Einführung der einatomigen Gruppe OH an Stelle von 1 Atom H, nach der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_3 + 2AgHO = C_{18}H_{32}O_4 + 2Ag + H_2O.$$

Im erstern Falle entspräche die Ricinstearoxylsäure dem Ricinstearolsäuredibromid, im zweiten Falle stände sie zur Ricinstearolsäure in demselben Verhältniss wie die Oxyölsäure zur Oelsäure.

Stellt man daher die Ricinstearolsäure in ihrer Zusammensetzung durch die Formel:

$CH_3 - CH_2 - \ldots C \ldots C \ldots CH.OH \ldots . CH_2 - CO.OH$

dar, so können hieraus für die Ricinstearoxylsäure die Formeln

1) $CH_3 - CH_2 - \ldots CO \ldots C \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH$

und

2) $CH_3 - CH_2 \ldots . CH.OH \ldots C \ldots CH.OH \ldots CH_2 - CO.OH$

abgeleitet werden.

In der Formel 1) zeigt sich nur noch 1 Kohlenstoffatom innerhalb der Kohlenwasserstoffgruppe in zwei Verwandtschaftseinheiten ungesättigt, in der Formel 2) aber sind es deren zwei.

Es lässt sich daher die Frage, ob man für die Ricinstearoxylsäure die eine oder andre Zusammensetzung anzunehmen hat, nur entscheiden, wenn man sicher feststellt, ob sie nur zwei Atome Brom aufnimmt oder ob ohne Gasentwicklung vier Atome Brom darin eingeführt werden können.

XII.

Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Ricinölsäuredibromid bei 100°.

Ebenso wie die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid der Ricinölsäure in analoger Weise stattgefunden hatte wie auf das Oelsäuredibromid, erwartete ich auch, durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser bei höherer Temperatur aus demselben ähnliche interessante Derivate zu erhalten, wie sie aus der Oelsäure und deren Homologen, der Erukasäure und Hypogäasäure auf diesem Wege dargestellt worden sind.

Ich rieb das Ricinölsäuredibromid mit dem gleichen Gewicht feuchten, frisch gefällten Silberoxyds innig zusammen. Die zähe Masse zeigte hierbei keine merkliche Erwärmung,

wurde jedoch nach einem geringen Erhitzen auf dem Wasserbade so hart, dass sie nach dem Trocknen gepulvert werden konnte. Das Pulver brachte ich mit Wasser zusammen in einen Kolben und erhitzte diesen ungefähr 8 Stunden im Wasserbade. Es trat hierbei während der Einwirkung ein starker Geruch nach Caprylalkohol auf, so dass also das Silberoxyd wie die alkoholische Kalilauge eine theilweise Spaltung in Caprylalkohol und Sebacinsäure bewirkt hatte.

Ich zersetzte das Silbersalz durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und löste die ausgeschiedene Substanz in Aether auf. Nach dem Filtriren und Verdunsten des Aethers blieb ein goldgelb gefärbtes Oel von ranzigem Geruch zurück, aus welchem sich nach dem Erkalten und einigem Stehen weisse Krystalle in dem Maasse abschieden, dass die Maasse beinahe fest wurde.

Zur Trennung derselben von dem ölartigen Körper verseifte ich das Ganze mit Ammoniak, fällte die verdünnte Lösung mit essigsaurem Blei, und zog das Bleipflaster mit Aether aus. Dieser hinterliess einen Theil desselben ungelöst, während die Flüssigkeit stark gelb gefärbt erschien. Ich filtrirte die letztere ab und zersetzte sie mit verdünnter Salzsäure. Hierbei aber färbte sich die ätherische Schicht nach und nach vollständig dunkelbraun und hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein unreines, sehr dunkel gefärbtes Oel, aus dem sich nach längerem Stehen immer noch feste Massen ausschieden. Dasselbe scheint meist aus bromhaltigen Zersetzungsprodukten zu bestehen; zu einer Untersuchung auf einen etwaigen Gehalt an einer Oxyverbindung der Ricinölsäure war es nicht geeignet.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Bleisalz schüttelte ich mit verdünnter Salzsäure und Aether. Die abfiltrirte Lösung liess nach dem Verdunsten des Aethers eine feste, noch gelb gefärbte Substanz zurück. Nach Reinigung derselben mittelst Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich baumförmig gruppirte, kurze, in Alkohol leicht lösliche Krystallnadeln. Ihr bei 78° liegender Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, dass dieselben nichts Anderes sind wie Ricinstearoxylsäure.

1) 0,217 Grm. Substanz gaben 0,5493 Grm. CO_2, äquivalent mit 0,1499 Grm. C = 69,08 pC. C, und 0,213 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02366 Grm. H = 10,9 pC. H.

2) 0,2095 Grm. Substanz gaben 0,2035 Grm. H_2O, äquivalent mit 0,02261 Grm. H = 10,79 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_4$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden
		I	II
C	69,23	69,08	—
H	10,25	10,9	10,79
O	20,52	20,02	—

Diese eigenthümliche Bildungsweise der Ricinstearoxylsäure erkläre ich mir folgendermaassen: das Silberoxydhydrat spaltet zunächst beim gelinden Erwärmen aus dem Dibromid der Ricinölsäure 1 Molekül Bromwasserstoff ab und es bildet sich Monobromricinölsäure. Die weitere Einwirkung des Silberoxyds auf letztere geht nun entweder so vor sich, dass dieselbe durch einen Theil desselben direkt oxydirt wird, während ein andrer Theil desselben gleichzeitig eine Bromwasserstoffabspaltung bewirkt, oder dass zunächst durch Bromwasserstoffabspaltung aus der Monobromricinölsäure Ricinstearolsäure gebildet wird und diese dann erst eine Oxydation erfährt.

So findet also in dieser Beziehung zwischen der Oelsäure und Ricinölsäure keine Analogie statt, und es bleibt überhaupt fraglich, ob man im Stande ist, in letztere noch ein zweites OH an Stelle von 1 Atom Wasserstoff einzuführen, um dadurch eine Oxyverbindung der Säure zu erhalten.

Am Schlusse dieser Arbeit sage ich dem Herrn Professor *Baeyer*, in dessen Laboratorium sie von mir ausgeführt wurde, für seine Anregung und Rathschläge meinen herzlichsten Dank.